Über Condensationsprodukte

von

Ortho-Aldehydosäuren mit Phenolen.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

VON DER PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

FRIEDRICH-WILHELMS-UNIVERSITÄT ZU BERLIN

GENEHMIGT

UND

NEBST DEN BEIGEFÜGTEN THESEN

ÖFFENTLICH ZU VERTEIDIGEN

am 24. Juni 1893

VON

Gustav J. Oehlert

aus Neustadt a. H. (Rheinpfalz).

OPPONENTEN:

Hr. Cand. techn. H. W. Blohm.
- Cand. phil. E. Fynn.
- Dr. jur. O. Söhle.

BERLIN.

Buchdruckerei von Gustav Schade (Otto Francke).

Linienstrasse 158.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535707_0266

Seinen teuren Eltern

in Liebe und Dankbarkeit

gewidmet.

Nachstehende Arbeit wurde von Ostern bis Weihnachten 1892 im organischen Laboratorium der Technischen Hochschule in Charlottenburg angefertigt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, an dieser Stelle meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. C. Liebermann, für das meinen Studien in reichstem Masse geschenkte Interesse, sowie Herrn Privatdocenten Dr. Bistrzycki, auf dessen Anregung nachstehende Arbeit entstanden ist, für seine vielfache freundliche Unterstützung meinen besten Dank auszusprechen.

Aromatische Aldehyde condensieren sich unter dem Einfluss von wasserentziehenden Mitteln mit Phenolen bekanntlich[1]) zu Oxyderivaten des Triphenylmethans:

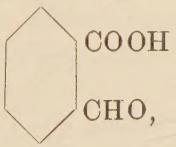
$$C_6H_5 . CHO + 2\,C_6H_5 . OH$$
$$= C_6H_5 . CH(C_6H_4 . OH)_2 + H_2O .$$

Es liess sich daher annehmen, dass ein carboxylierter Aldehyd (Aldehydobenzoësäure),

$$C_6H_4 \begin{matrix} COOH \\ CHO, \end{matrix}$$

zu carboxylierten Oxyderivaten des Triphenylmethans führen würde.

Ein besonderes Interesse versprachen die etwaigen Condensationsprodukte der Ortho-Aldehydosäuren mit Phenolen zu bieten. Die einfachste dieser Säuren ist die Phtalaldehydsäure,



die von Colson und Gautier[2]) einerseits und Racine[3]) andererseits im Jahre 1886 dargestellt wurde. Diese Ortho-

[1]) Vergl. z. B. Baeyer, Ber. d. D. chem. Ges. V, 280; Liebermann u. Schwarzer, ebenda IX, 800; Liebermann, ebenda XI, 1437; Claisen, ebenda XIX, 3316; Liebig's Ann. d. Chem. *237*, 261; Russanow, Ber. d. D. chem. Ges. XXII, 1944.

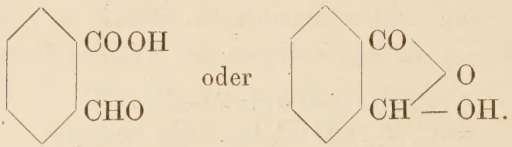
[2]) Comptes rendus *102*, 689.

[3]) Ber. d. D. chem. Ges. XIX,778; Liebig's Ann. d. Chem. *239*, 78.

säuren vermögen nämlich in zwei desmotropen Formen zu reagieren, wie zuerst Liebermann[1]) an der Opiansäure,

$$(CH_3 . O)_2 C_6 H_2 \begin{cases} COOH \\ CHO, \end{cases}$$

gezeigt hat, entweder als o-Aldehydobenzoësäure oder als α-Oxyphtalid[2]):



Demnach war der Eintritt einer der beiden folgenden Condensationsreaktionen zu erwarten:

$$\text{I. } C_6 H_4 \begin{cases} COOH \\ CHO \end{cases} + 2\, C_6 H_5 . OH$$

$$= C_6 H_4 \begin{cases} COOH \\ CH\,(C_6 H_4 . OH)_2 \end{cases} + H_2 O$$

oder

$$\text{II. } C_6 H_4 \begin{cases} CO \\ O \\ CH — OH \end{cases} + C_6 H_5 . OH$$

$$= C_6 H_4 \begin{cases} CO \\ O \\ CH — C_6 H_4 . OH \end{cases} + H_2 O .$$

Im ersten Falle musste ein Triphenyl-, im zweiten ein Diphenylmethanderivat erhalten werden. Das erstere musste Phenolphtalin[3]), ein wohlbekannter Körper, sein.

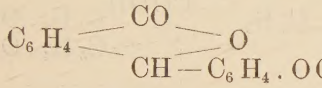
---

[1]) Liebermann, Ber. d. D. chem. Ges. XIX, 2284. Vergl. auch Liebermann u. Kleemann, ebenda XIX, 2287; Bistrzycki, ebenda XXI, 2521; Allendorff, ebenda XXIV, 2351.

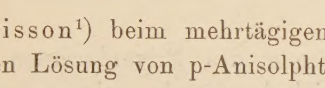
[2]) Diese Bezeichnung ist von Bistrzycki (Diss. 11, Anm. 3) vorgeschlagen.

[3]) Baeyer, Liebig's Ann. d. Chem. *202*, 80.

Das letztere war als Mono-oxyphenylphtalid zu betrachten und bisher noch unbekannt. Ein Derivat desselben,

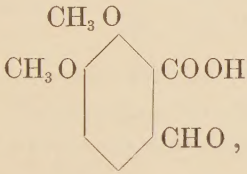


hatte Nourisson[1]) beim mehrtägigen Behandeln einer alkoholischen Lösung von p-Anisolphtaloylsäure,

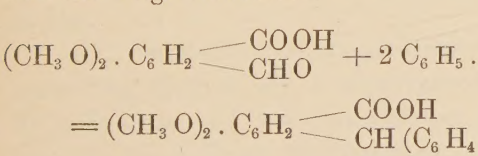


mit Zink und Salzsäure erhalten und unter dem Namen Methyläthersäureanhydrid der p-Phenol-α-Mandelsäure beschrieben.

Über ähnliche Condensationsversuche lag nur eine kurze Mitteilung von Liebermann und Seidler[2]) vor, welche die dimethoxylierte Phtalaldehydsäure, die Opiansäure,



mit Phenol vermittelst concentrierter Schwefelsäure condensiert hatten. Nach denselben verlief die Reaktion zunächst folgendermassen:



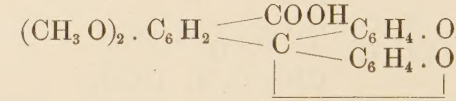
Indem aber gleichzeitig eine Oxydation vor sich ging, bildete sich aus dem entstandenen Leukopiaurin

---

[1]) Bulletin de la Société chimique *46*, 206.

[2]) Ber. d. D. chem. Ges. XX, 873.

das zugehörige Aurin, dem sie den Namen Opiaurin und die Constitution



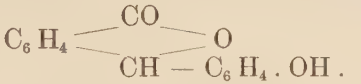
zuwiesen. —

Auf Veranlassung des Privatdocenten Herrn Dr. Bistrzycki habe ich den Condensationsprocess zwischen o-Aldehydosäuren und Phenolen eingehender untersucht.

Theoretischer Teil.

Die erzielten Resultate lassen sich in folgenden Hauptsätzen zusammenfassen:

I. Phtalaldehydsäure und Phenole condensieren sich bei Gegenwart von mässig concentrierter (etwa 75procentiger) Schwefelsäure unter Wasseraustritt zu Mono-oxyphenylphtaliden von der allgemeinen Constitution:



II. Opiansäure und Phenole condensieren sich unter denselben Bedingungen zu den analogen Oxyphenylmekoninen (Oxyphenyldimethoxyphtaliden), deren einfachstes die Constitution

besitzt.

III. Phtalaldehydsäure condensiert sich mit Phenolen unter dem Einfluss von concentrierter (92 procentiger) Schwefelsäure und bei gleichzeitiger oxydierender Einwirkung der Luft zu Verbindungen, die um einen Oxyphenylrest reicher als die Mono-oxyphenylphtalide und vermutlich Dioxydiphenylphtalide sind.

IV. Mono-oxyphenylphtalid wird bei der Destillation mit Zinkstaub in Anthracen übergeführt.

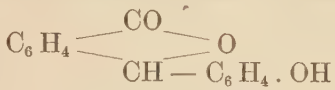
Bei den Versuchen über die günstigsten Bedingungen für die Condensation zwischen Phtalaldehydsäure und Phenolen stellte sich heraus, dass die Concentration der Schwefelsäure, die als wasserentziehendes Mittel benutzt wurde, von wesentlichem Einfluss auf den Verlauf der Reaktion ist. Bei Anwendung einer Säure von derselben Concentration, welche Liebermann und Seidler[1]) gebraucht hatten, entstanden auch aus der Phtalaldehydsäure gerade so wie aus der Opiansäure (vergl. S. 9) gefärbte Verbindungen, während bei Gegenwart einer weniger concentrierten Säure farblose Körper erhalten wurden. Die Grenze zwischen beiden Reaktionen liegt ungefähr bei einer 75 procentigen Schwefelsäure. Mit einer Säure von dieser oder einer geringeren Concentration werden farblose Verbindungen erhalten — je geringer die Concentration, desto geringer werden die Ausbeuten; mit einer höherprocentigen Säure resultieren gefärbte Verbindungen — je höher die Concentration, desto rascher der Verlauf der Reaktion. Die Temperatur hat bei beiden Condensationen nur geringeren Einfluss. Es ist vorteilhaft, dieselbe im ersten Fall nicht über 0°, im zweiten nicht über 15° steigen zu lassen.

I. Zunächst wurden die farblosen Condensationsprodukte untersucht. Für den Verlauf der Reaktion lagen zwei gleich wahrscheinliche Annahmen vor, wie schon früher (vergl. S. 8) angegeben. Wenn die Phtalaldehydsäure sich als wahrer Aldehyd verhalten hatte, so war mit Phenol ein Reaktionsprodukt von der Formel $C_{20}H_{16}O_4$ =

$$C_6H_4 \begin{cases} COOH \\ CH(C_6H_4 . OH)_2 \end{cases}$$

[1]) Ber. d. D. chem. Ges. XX, 873. Daselbst ist durch einen Druckfehler die erforderliche Concentration der Schwefelsäure zu 60° statt 66° B. angegeben.

zu erwarten; wenn sie dagegen als α-Oxyphtalid aufgetreten war, dann kam dem Produkt die Formel $C_{14}H_{10}O_3$=



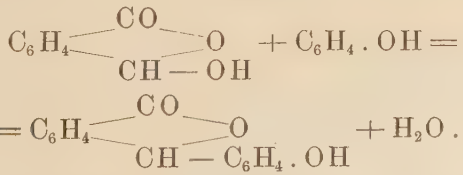
zu. Die Analyse des Condensationsproduktes erlaubte nicht, zwischen beiden Formeln mit Bestimmtheit zu entscheiden, da beide eine sehr ähnliche procentuale Zusammensetzung besitzen:

Berechnet f. $C_{20}H_{16}O_4$:	Berechnet f. $C_{14}H_{10}O_3$:
C: 75,00	74,34
H: 5,00	4,42

Dagegen zeigen die entsprechenden Nitro- und Bromderivate in ihrer Zusammensetzung eine erhebliche Differenz. Durch ihre Analyse gelang es festzustellen, dass nur ein Molekul Phenol sich mit Phtalaldehydsäure unter Wasseraustritt vereinigt hatte, wie es folgende Gleichung angiebt:

$$C_8H_6O_3 + C_6H_6O = C_{14}H_{10}O_3 + H_2O$$

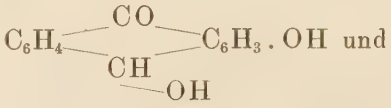
Es handelte sich nun darum, die Constitution des entstandenen Phenolproduktes zu beweisen. Die Anlagerung eines Molekuls Phenol an die Phtalaldehydsäure liess sich sehr einfach im Sinne der folgenden Gleichung erklären (vergl. S. 8):

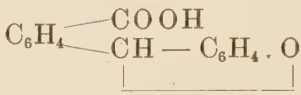


Neben dieser wahrscheinlichsten Constitutionsformel

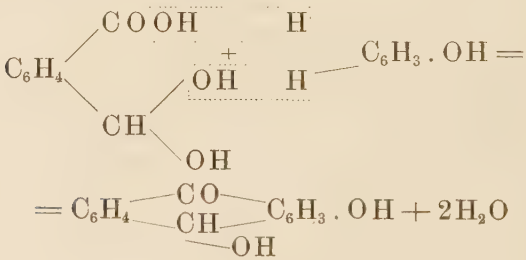
1)

nach welcher der Körper als α-Oxyphenylphtalid aufzufassen ist, kommen noch zwei andere Formeln in Betracht, nämlich

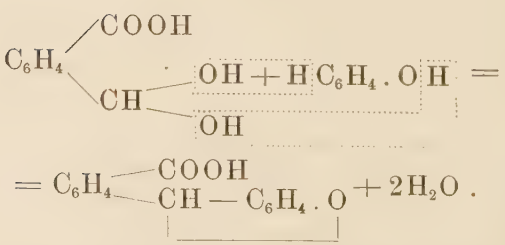
2) 

3) 

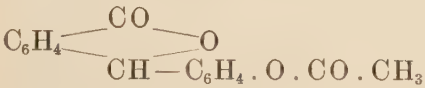
Beide lassen sich sehr gut von der Phtalaldehydsäure ableiten, wenn angenommen wird, dass die — CHO-Gruppe derselben während der Reaktion in erster Phase durch Aufnahme eines Moleculs Wasser in die Orthoform übergegangen und diese mit Phenol in Reaktion getreten sei, wie es in den folgenden Gleichungen angedeutet ist:



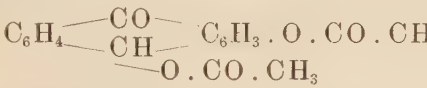
bezüglich



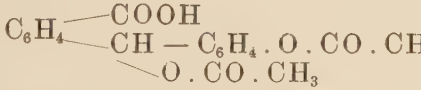
Formel 3) als eine Säure von aurinartiger Constitution zu betrachten. Zur Entscheidung zwischen diesen drei Formeln wurde die Verbindung nach der Vorschrift von Liebermann[1]) durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat acetyliert. Dabei entstand zufolge der Analyse ein Monoacetylderivat, wie es die Formel 1) verlangt:



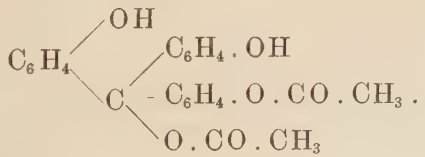
Ein Oxyoxanthranol hätte ein Diacetylderivat von der Formel



liefern müssen. Ein nach 3) constituierter Körper hätte, wenn er überhaupt mit Essigsäureanhydrid reagiert hätte, gleichfalls ein diacetyliertes Produkt geben müssen, von der Formel



ähnlich wie das Aurin, das nach Caro und Graebe[2]) bei kurzem Kochen mit Essigsäureanhydrid eine Diacetylverbindung liefert:

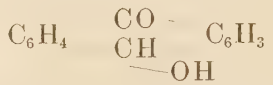


[1]) Ber. d. D. chem. Ges. XI, 1619.

[2]) Ber. d. D. chem. Ges. XI, 1122; vergl. auch Dale und Schorlemmer, Liebig's Ann. d. Chem. *196*, 84.

Schon durch das Ergebnis der Acetylierung waren also die Formeln 2) und 3) ziemlich unwahrscheinlich geworden. Zu dem gleichen Resultat führte folgende Betrachtung.

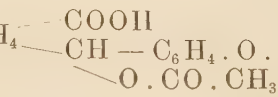
Ein Körper von der Constitution



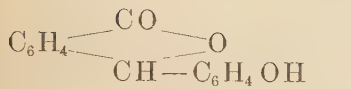
musste nach der Acetylierung als Oxyoxanthranol durch Oxydation mit Chromsäure in ein Oxyanthrachinon derivat übergehen, das nach der Verseifung mit Kalilauge entweder α- oder β-Oxyanthrachinon liefern musste:

Die von diesem Gesichtspunkt aus vorgenommene Oxydation der Acetylverbindung ergab aber kein Oxyanthrachinon, sondern es wurde unverändertes Oxyphenylphtalid erhalten.

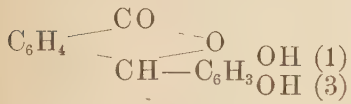
Käme dem Körper die Formel 3) zu, so müsste derselbe auch nach seiner Acetylierung, falls dieselbe in dem vorhin erwähnten Sinne vor sich gegangen, also zu der Verbindung



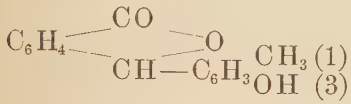
geführt hätte (vergl. S. 15), vermittelst seiner Carboxylgruppe in Sodalösung löslich sein. Das Acetylprodukt ist darin aber vollkommen unlöslich. Damit schien die Constitution des farblosen Reaktionsproduktes aus Phtalaldehydsäure und Phenol mit genügender Sicherheit aufgeklärt. Es wurde nun versucht, weitere analoge Oxyphenylphtalide darzustellen. Erhalten wurden (mit Einschluss des schon erwähnten Phenolproduktes):



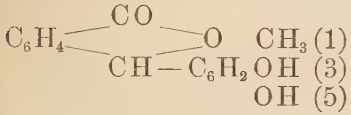
Oxyphenylphtalid,



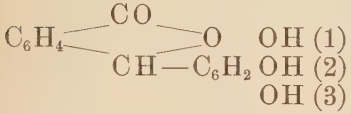
Resorcylphtalid
(Dioxyphenylphtalid),



m-Kresylphtalid
(Methyl-oxyphenylphtalid),



Orcylphtalid
(Methyl-dioxyphenylphtalid),



Pyrogallylphtalid
(Trioxyphenylphtalid).

Dagegen gelang es nicht, unter denselben Bedingungen o-Nitro- und Dinitrophenol, o-Amidophenol und Phenetol mit Phtalaldehydsäure zu condensieren. Als Reaktionsprodukt resultierte eine Verbindung, für die durch die Analyse die Zusammensetzung $C_{16}H_{10}O_5$ festgestellt wurde.

Es ist wahrscheinlich, dass sich zwei Molecule Phtalaldehydsäure unter Wasseraustritt vereinigt haben:

$$2\,C_8H_6O_5(-H_2O) = C_{16}H_{10}O_5 + H_2O\ .$$

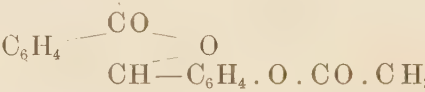
Diese Verbindung ist also vermutlich als ein Anhydrid der Phtalaldehydsäure zu betrachten, eine Annahme, mit der ihre Alkali- und Sodaunlöslichkeit übereinstimmt. Eine gleich zusammengesetzte Verbindung ist unter dem Namen Oxydiphtalyl schon von Racine[1]) beschrieben.

Die Oxyphenylphtalide sind wohl charakterisierte, gut krystallisierende Verbindungen. Sie sind farblos,

[1]) Liebig's Ann. d. Chem. *239*, 90.

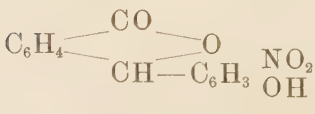
eine Eigenschaft, die sie charakteristisch von den Dioxydiphenylphtaliden (Phtaleïnen) unterscheidet, bei denen die Resorcin- und Pyrogallolverbindungen bekanntlich Phtaleïnfarbstoffe darstellen. Ihre alkalischen Lösungen sind ebenfalls, im Gegensatz zu denen der Phtaleïne, farblos. Doch gleichen sie denselben durch ihre Löslichkeit in Sodalösung, wobei die Lösung wahrscheinlich nur mittelst der Hydroxylgruppen ohne Sprengung des Rings

stattfindet, denn die Acetylverbindung

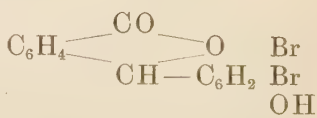


ist in Alkalien unlöslich. Ob bei Einwirkung concentrierter Alkalien in der Wärme eine Sprengung des Rings stattfindet, ist noch nicht festgestellt worden.

Die Oxyphenylphtalide lassen sich leicht nitrieren und bromieren. Die Substitution findet dabei wahrscheinlich wie bei den Phthaleïnen im Phenolrest statt. Bei der Bromierung treten mit grosser Leichtigkeit sofort zwei Bromatome ein. Diesen Derivaten käme demnach folgende Constitution zu:



Nitrooxyphenylphtalid

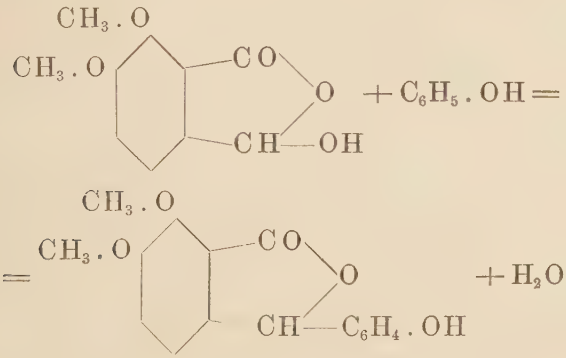


Dibromoxyphenylphtalid

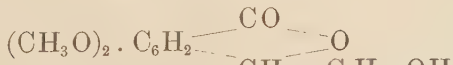
In ihren Eigenschaften, Sodalöslichkeit etc., gleichen sie der Muttersubstanz.

II. Nachdem die Condensationsreaktion bei der Phtalaldehydsäure aufgeklärt war, liess sich erwarten, dass die Opiansäure unter den gleichen Bedingungen

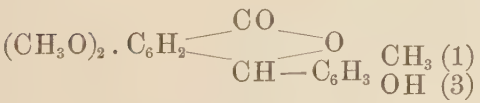
ganz analoge Verbindungen liefern würde. Bei der Condensation mittelst 75procentiger Schwefelsäure entsteht aus Opiansäure und Phenol kein Opiaurin (vergl. S. 9), sondern es wird eine farblose Verbindung erhalten, deren Constitution jedenfalls derjenigen der in I. beschriebenen Oxyphenylphtalide entspricht. Durch die Analyse der Nitro- und Bromderivate ist ebenfalls festgestellt, dass nur ein Molecul Phenol sich mit der Phtalaldehydsäure verbunden hat. Die Verbindungen sind also als im Phtalidrest dimethoxylierte Oxyphenylphtalide aufzufassen und nach folgender Gleichung entstanden:



So wurden dargestellt:



Oxyphenylmekonin,

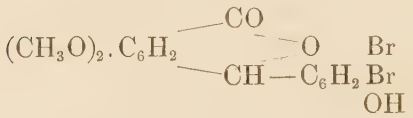


m-Kresylmekonin
(Methyloxyphenylmekonin).

Die Körper sind schwerer rein zu erhalten als die einfachen Oxyphenylphtalide und schwerer krystallisier-

bar. Sie gleichen jenen in ihrer Sodalöslichkeit und sind selbst und in ihren alkalischen Lösungen ebenfalls farblos. Den Nitro- und Bromderivaten kommt wahrscheinlich die Constitution zu (vergl. S. 18):

Nitrooxyphenylmekonin



Dibromoxyphenylmekonin.

Dagegen gelang es nicht, Nitro- und Bromopiansäure mit Phenol unter den gleichen Bedingungen zu condensieren. Dies erscheint nicht auffallend, da bei diesen beiden Säuren oft Reaktionen ausbleiben, welche die Opiansäure in ihrer desmotropen Form vollzieht[1]).

III. Anders als die bis jetzt beschriebenen Condensationen zwischen o-Aldehydosäuren und Phenolen mit 75%iger Schwefelsäure verläuft die Condensation mit wesentlich concentrierterer (92%iger) Säure. Es wurde nun versucht, durch Einwirkung einer solchen Säure zwei Molecule Phenol mit Phtalaldehydsäure zu condensieren, wie dies Liebermann und Seidler (vergl. S. 9) bei der Opiansäure gelungen war. Doch konnte die Constitution des erhaltenen gefärbten Körpers nicht mit Sicherheit ermittelt werden. Das Condensationsprodukt konnte nicht analysiert werden, da es nicht gelang, dasselbe zu krystallisieren oder auf andere Weise in dem für die Analyse nötigen reinen Zustand zu erhalten. Dagegen konnte durch die Analyse eines gut krystallisierten Bromderivats festgestellt werden, dass

[1]) Vergl. Bistrzycki, Inaug.-Diss. (Berlin 1892) S. 20 und K. Tust, Ber. d. D. chem. Ges. XXV, 2002.

die Phtalaldehydsäure sich mit zwei Moleculen Phenol verbunden hat, wie es folgende Gleichung andeuten soll:

$$C_6H_4\begin{cases}COOH\\CHO\end{cases} + 2\,C_6H_5.OH =$$

$$= C_6H_4\begin{cases}COOH\\CH-C_6H_4.OH\\\quad\quad C_6H_4.OH\end{cases} + H_2O.$$

Wie aber schon früher erwähnt (vergl. S. 11), findet gleichzeitig eine Oxydation statt. Es wäre denkbar, dass dieselbe entweder zu einem aurinartigen Körper führe, wie es Liebermann und Seidler bei dem Condensationsprodukt der Opiansäure (vergl. S. 9) annahmen, oder zu einem Phtalëin. Die Constitution des erhaltenen Produktes wäre im ersten Falle

1) $C_6H_4\begin{cases}COOH\\C\begin{cases}C_6H_4.OH\\C_6H_4.O\end{cases}\end{cases}$,

im zweiten dagegen

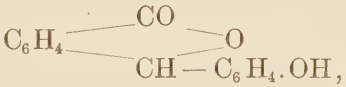
2) $C_6H_4\begin{cases}CO\\\quad O\\C\begin{cases}C_6H_4.OH\\C_6H_4.OH.\end{cases}\end{cases}$

Durch die Analyse des Bromderivats kann keine Entscheidung getroffen werden, da beide Formeln die gleiche procentuale Zusammensetzung zeigen. Gegen die Formel 1 spricht die Thatsache, dass sowohl das Condensationsprodukt nach der Acetylierung als auch sein acetyliertes Bromderivat in Alkalilösungen unlöslich sind, während sie doch vermöge ihrer Carboxylgruppen darin löslich sein müssten. Bei Annahme der Formel 2 ist zu bemerken, dass sowohl das Brom- als das Acetyl- und das acetylierte Brom-Derivat um 62, bezüglich 34 und 23 Grad höhere Schmelzpunkte zeigen als die entsprechenden Derivate des Baeyer'schen Phe-

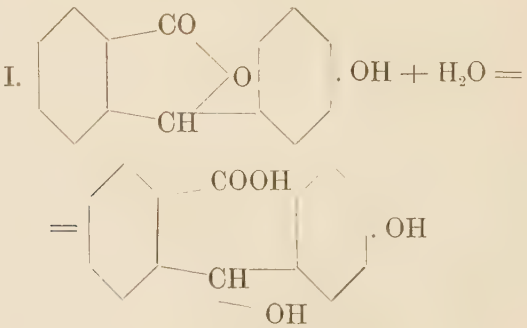
nolphtaleïns[1]). Es liegt deshalb die Vermutung nahe, diese Verbindungen als Isophtaleïne anzusprechen.

Beim Bromieren des entsprechenden Condensationsproduktes aus Phtalaldehydsäure und Resorcin, das rein darzustellen auch nicht gelang, wurde ein Farbstoff erhalten, der die animalische Faser rot färbt. In seinen alkalischen Lösungen zeigt er nicht die charakteristische Fluorescenz des Eosins.

IV. Die im Abschnitt I. beschriebenen Oxyphenylphtalide sind als Derivate des Diphenylmethans aufzufassen. In der Absicht, diesen Kohlenwasserstoff direkt aus dem Oxyphenylphtalid zu erhalten, wurde dasselbe

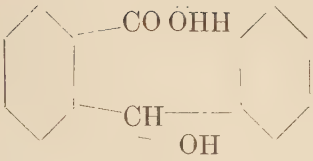


über glühenden Zinkstaub destilliert. Dabei wurde allerdings ein Kohlenwasserstoff erhalten, jedoch nicht das erwartete Diphenylmethan, sondern Anthracen. Dieser Befund erscheint allerdings als eine merkwürdige, pyrogenetische Bildung von Anthracen, doch lässt er sich sehr einfach erklären, wenn der Reduktionsprocess in folgende Einzelreaktionen zerlegt wird:

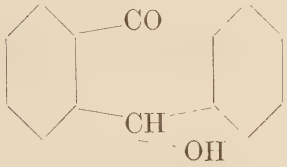


Oxybenzhydrylbenzoësäure.

[1]) Liebig's Ann. d. Chem. *202*, 74.

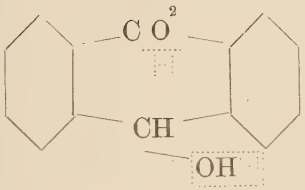
II. 

$\cdot OH(-H_2O) =$

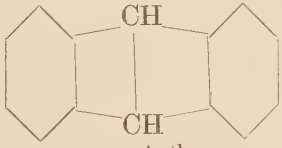
$=$ 

$\cdot OH + H_2O$

Oxyoxanthranol.

III. 

$\cdot OH + 3\ H_2 =$

$=$ 

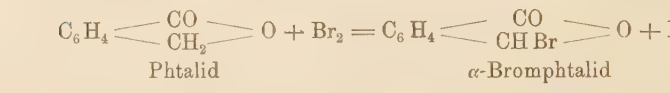
$+ 3\ H_2O.$

Anthracen.

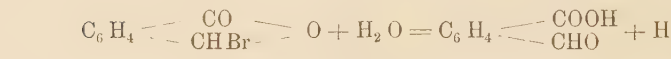
Experimenteller Teil.

Ausgangsmaterialien.

1. Darstellung der Phtalaldehydsäure nach Racine[1]).



Phtalid — α-Bromphtalid



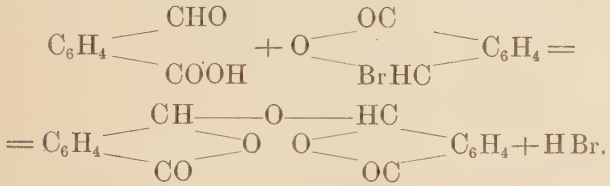
50 g destilliertes Phtalid werden in einem Rundkölbchen im Ölbad auf 140° erwärmt. In das flüssige Phtalid werden 59,5 g Brom (die äquimoleculare Menge) durch einen langsamen Strom von Kohlensäure eingeleitet.

Apparate und Reagentien müssen vollkommen trocken sein, da sich sonst Phtalsäure bildet. Ist alles Brom eingeleitet, so wird noch etwa $^1/_2$ Stunde im Kohlensäurestrom erwärmt.

Das gebildete α-Bromphtalid wird in eine Schale gegossen, nach dem Erkalten zerkleinert und einige Zeit über Natronkalk im Vacuum stehen gelassen. Dann wird es durch Erwärmen mit der fünffachen Menge Wasser in Phtalaldehydsäure übergeführt, die in dem heissen Wasser gelöst bleibt. Manchmal bleibt mehr

[1]) Ber. d. D. chem. Ges. XX, 778; Liebig's Ann. d. Chem. *239*, 78.

oder weniger feste Substanz zurück, die nach Racine Oxydiphtalyl ist. Dasselbe bildet sich im Sinne folgender Gleichung:



Aus der filtrierten Lösung wird die Phtalaldehydsäure mit Äther ausgezogen. Um noch Spuren von Phtalid, welches in kalter Sodalösung fast unlöslich ist, zu entfernen, wird der Äther verdampft und die zurückbleibende Masse in kalter Natriumcarbonatlösung gelöst. Aus der filtrierten und angesäuerten Lösung wird die Phtalaldehydsäure nochmals mit Äther ausgezogen, nach dessen Verdampfung die Säure im Vacuum getrocknet wird. Die Ausbeute betrug 42 g, d. i. 75 % der theoretisch möglichen Menge. In dieser Form kann die Säure zu den weiteren Versuchen benutzt werden.

2. Darstellung der Opiansäure nach Matthiesen und Forster[1]).

100 g Narcotin werden in einem Gemisch von 1500 g Wasser und 150 g concentrierter Schwefelsäure gelöst. Zu der ins Sieden versetzten Lösung werden rasch und in kleinen Portionen 150 g Braunstein hinzugegeben, dann noch etwa $1^1/_2$ Stunde gekocht und heiss von dem ungelöst gebliebenen Braunstein abfiltriert. Die beim Erkalten auskrystallisierte Opiansäure wird durch Umkrystallisieren aus Wasser oder ziemlich verdünntem Alkohol gereinigt. Der Schmelzpunkt liegt bei 148°.

Ausbeute 38 g.

---

[1]) Journ. of the Chem. Soc. of London. New Series I, 345.

Derivate des Phtalids mit einer Oxyphenylgruppe.

Monooxyphenylphtalide und Derivate derselben.

Oxyphenylphtalid,

In 20 g stark (am besten auf ca. — 10°) abgekühlte 75%ige Schwefelsäure wird ein fein zerriebenes, inniges Gemisch von 5 g Phtalaldehydsäure und 4 g Phenol ($1^1/_3$ der berechneten Menge) in kleinen Portionen und unter gutem Umrühren eingetragen. Auch bei Anwendung eines grossen Überschusses von Phenol verläuft die Reaktion in gleicher Weise. Die Temperaturerhöhung ist unmerklich. Ist das Eintragen beendet, so bleibt das Gemisch, sorgfältig vor Luftzutritt geschützt, zwölf Stunden im Eisschrank stehen. Dabei färbt es sich häufig schwach rosa. Dann wird es in einem Porzellanmörser noch einmal innig zerrieben und unter schnellem Umrühren mit etwa $^1/_2$ l Wasser übergossen. Nach einigen Stunden, in denen die anfangs häufig schmierige Masse fest geworden, wird abfiltriert, mit kaltem Wasser ausgewaschen, bis das überschüssige Phenol und die Schwefelsäure verschwunden ist, und auf Thon getrocknet. Die Ausbeute betrug durchschnittlich 4,5 g, d. i. 60% der theoretisch möglichen Menge.

Zur Reinigung wird das Oxyphenylphtalid in wenig absolutem Alkohol gelöst und bis zur beginnenden Krystallisation heisses Wasser zugesetzt. Es scheidet sich dabei in kleinen, feinen, weissen, zu Büscheln vereinigten Nädelchen aus, die nach vorherigem Erweichen bei 148—151° schmelzen[1]).

[1]) Dieser, wie alle übrigen in der vorliegenden Arbeit genannten Schmelzpunkte, sind unkorrigiert angegeben. Die Bestimmung erfolgte immer im Schmelzpunktskolben.

Zur Analyse wurde die Substanz nochmals auf obige Weise umkrystallisiert und bei 120° getrocknet.

0,1842 g Substanz gaben bei der Verbrennung mit Bleichromat 0,5002 g Kohlensäure und 0,0825 g Wasser.

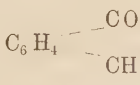
Gefunden:	Berechnet f. $C_{14}H_{10}O_3$:
C: 74,06	74,34
H: 4,97	4,42

Oxyphenylphtalid ist in verdünnten Lösungen von kohlensauren und kaustischen Alkalien leicht und ohne Färbung löslich. Bisweilen ist die Lösung leicht rötlich gefärbt, wahrscheinlich wenn sie Spuren der Verbindung mit zwei Oxyphenylgruppen (vergl. S. 41) enthält. Auf Zusatz von Säuren wird das Oxyphenylphtalid wieder farblos gefällt. Es ist in allen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Wasser verhältnismässig leicht löslich. Sehr gross ist seine Löslichkeit in absolutem Alkohol. Concentrierte Schwefelsäure löst es schon in der Kälte.

Bei Versuchen, das Oxyphenylphtalid mit Chromsäure in Eisessiglösung zu oxydieren, blieb es bei Einwirkung verdünnter Chromsäurelösung unverändert, mit concentrierter Lösung ging die Oxydation vermutlich zu weit. Es konnte aus der Lösung weder durch Fällen mit Wasser noch durch Ausschütteln mit Äther ein Körper isoliert werden (vergl. auch S. 30).

Mit Zinkstaub und Ammoniak wurden Reduktionsversuche ausgeführt, die ebenfalls kein Resultat hatten.

Nitrooxyphenylphtalid,



Eine concentrierte, stark abgekühlte Lösung von 2 g Oxyphenylphtalid in Eisessig wird mit der bimolekularen Menge abgeblasener Salpetersäure (1,45) in kleinen

Portionen und unter Umschütteln versetzt. Eine Erwärmung des Gemisches tritt nicht ein. Nach halbstündigem Stehen wird es auf fein zerstossenes Eis gegossen, wobei sich die nitrierte Verbindung als gelb gefärbte Substanz ausscheidet, deren Menge 2 g, d. i. 83% der theoretisch möglichen betrug.

Aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, wird das Nitrooxyphenylphtalid in gelben Blättchen erhalten, die analysenrein sind und nach vorherigem Erweichen bei 152—153° schmelzen. Zur Analyse bei 120° getrocknet, gaben sie folgende Zahlen:

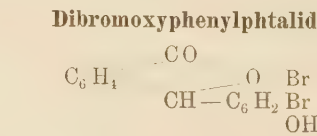
I. 0,1856 g Substanz lieferten
0,4218 g Kohlensäure und
0,0601 g Wasser.

II. 0,2060 g Substanz gaben 8,8 ccm feuchten Stickstoff bei 17° und 753,3 mm Druck.

	Gefunden:		Berechnet f. $C_{14}H_9NO_5$:
	I.	II.	
C:	61,98	—	62,00
H:	3,59	—	3,32
N:	—	4,94	5,17

Nitrooxyphenylphtalid löst sich leicht in Alkalien und wird durch Säuren wieder gefällt. In absolutem Alkohol und Eisessig ist es sehr leicht, in Benzol, Toluol und Cumol in der Hitze leicht, schwer in Wasser löslich.

Dibromoxyphenylphtalid,



Zu der warmen Lösung von 1 g Oxyphenylphtalid in 10 ccm Eisessig werden 2 g Brom ($1^1/_3$ der berechneten Menge), in 5 ccm Eisessig suspendiert, tropfenweise unter Umschütteln hinzugegeben. Die erkaltete Lösung

wird auf fein zerstossenes Eis gegossen, wobei sich die bromierte Verbindung als weisse Substanz ausscheidet. Die Ausbeute betrug 1,5 g, d. i. 90% der theoretisch möglichen Menge.

Aus absolutem Alkohol wird die Verbindung beim Verdunsten desselben in derben Blättchen erhalten, die nach vorherigem Erweichen bei 221,5—223,5° schmelzen.

Wenn bei der Bromierung mit concentrierteren Eisessiglösungen gearbeitet wird, so fällt das Bromprodukt beim Erkalten direkt krystallinisch aus und besitzt den Schmelzpunkt 223—224°.

Zur Analyse wurde die Verbindung bei 120° getrocknet.

I. 0,2021 g Substanz gaben
0,3377 g Kohlensäure und
0,0425 g Wasser.

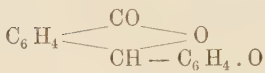
II. 0,2072 g Substanz lieferten nach der Methode von Carius 0,2028 g Bromsilber.

	Gefunden:		Berechnet f. $C_{14}H_8Br_2O_3$:
	I.	II.	
C:	43,84	—	43,75
H:	2,25	—	2,08
Br:	—	41,64	41,67.

Die Verbindung löst sich leicht in Alkalien und wird auf Zusatz von Säuren wieder gefällt. Sie ist schwer löslich in Alkohol, Eisessig, Benzol, Toluol, etwas leichter in Cumol und fast unlöslich in Wasser.

Es gelang nicht, ein reines Monobromoxyphenylphtalid zu erhalten. Zu der mit Eis gekühlten Lösung von Oxyphenylphtalid wurde die äquimolekulare Menge Brom hinzugefügt. Die so erhaltenen Substanzen zeigten, auch nach mehrmaligem Umkrystallisieren, unregelmässige Schmelzpunkte von etwa 160—170° und 190—200°. Es waren vermutlich Gemische von Mono- und Dibromprodukten.

Acetyloxyphenylphtalid,



Ein Gemisch von 1 g Oxyphenylphtalid und 1 g frisch geschmolzenem Natriumacetat wird mit der zum Kochen nötigen Menge Essigsäureanhydrid 4—5 Minuten gekocht. Nach etwa einstündigem Stehen wird der erstarrte Masse mit Wasser übergossen, filtriert und getrocknet. Die Ausbeute betrug 1 g, d. i. 93 % der theoretischen Menge. Aus absolutem Alkohol wird die Acetylverbindung in grossen, derben, rein weissen Krystallen erhalten, die bei 125—126,5° schmelzen.

Zur Analyse wurde nochmals umkrystallisiert und im Vacuum getrocknet:

0,2004 g Substanz lieferten
0,5240 g Kohlensäure und
0,0835 g Wasser.

Gefunden:	Berechnet f. $C_{16}H_{12}O_4$:
C: 71,31	71,64
H: 4,63	4,48

Acetyloxyphenylphtalid ist in kohlensauren und kaustischen Alkalilösungen vollkommen unlöslich. In den üblichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Wasser ist es ziemlich leicht löslich. Bei Versuchen, die Verbindung mit Chromsäure in Eisessiglösung zu oxydieren, blieb die Substanz unverändert (vergl. auch S. 27). Nach dem Verseifen mit Kalilauge wurde wieder Oxyphenylphtalid erhalten.

Benzoylierung.

Nach der Methode von Schotten[1]) werden zu der gut gekühlten Lösung von 1 g Oxyphenylphtalid in 10 g

[1]) Ber. d. D. chem. Ges. XVII, 2545.

10procentiger Natronlauge und 3 g Wasser 1,2 g Benzoylchlorid (das Doppelte der berechneten Menge) auf einmal zugegeben und gut geschüttelt. Nach zwölfstündigem Stehen im Eisschrank wird die weisse, hartgewordene Masse mit kaltem Wasser zerrieben, filtriert und getrocknet. Aus verdünntem Alkohol wird die Substanz in büschelförmig vereinigten Nadeln erhalten, deren Menge 0,3 g, d. i. 22% der theoretisch möglichen betrug. Der Schmelzpunkt liegt bei 181—183,5°. Die Substanz ist in kohlensauren und kaustischen Alkalien vollkommen unlöslich.

Zur Analyse wurde bei 120° getrocknet.

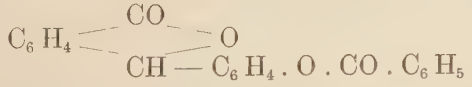
I. 0,1898 g Substanz gaben
0,5100 g Kohlensäure und
0,0725 g Wasser.

Die Substanz der Analyse II stammte von einer zweiten Darstellung.

II. 0,1926 g Substanz lieferten
0,5165 g Kohlensäure und
0,0729 g Wasser.

	Gefunden:	
	I.	II.
C:	73,28	73,14
H:	4,24	4,21

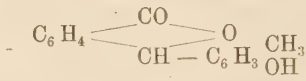
Diese Zahlen stimmen ungefähr auf die Zusammensetzung $C_{21}H_{14}O_5$, die 72,83% C und 4,05% H verlangt. Eine entsprechende Formel konnte bis jetzt nicht aufgestellt werden. Die erwartete Benzoylverbindung $C_{21}H_{14}O_4$ =



verlangt 76,36% C und 4,24% H. Auffallend bleibt, dass bei der Benzoylierung des Resorcylphtalids eine

Verbindung erhalten wurde, die bei der Analyse mit der erwarteten Formel übereinstimmende Zahlen gab (vergl. S. 35).

m-Kresylphtalid,



Die Condensation von Phtalaldehydsäure mit m-Kresol wird wie diejenige mit Phenol ausgeführt.

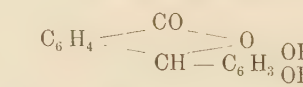
Aus der Alkohol-Lösung mit Wasser bis zur beginnenden Trübung gefällt, wird das weisse Condensationsprodukt in mikrokrystallinischer Form erhalten. Dasselbe schmilzt nach vorherigem Erweichen bei 169—170°. Zur Analyse wurde nochmals umkrystallisiert und bei 120° getrocknet. Die Ausbeute an zweimal umkrystallisierter Substanz betrug aus 1 g Phtalaldehydsäure 0,25 g, d. i. 16 % der theoretisch möglichen Menge.

0,1333 g Substanz lieferten
0,3650 g Kohlensäure und
0,0640 g Wasser.

	Gefunden:	Berechnet f. $C_{15}H_{12}O_3$:
C:	74,68	75,00
H:	5,33	5,00.

Die Substanz löst sich in Alkalilösungen und wird auf Zusatz von Säuren wieder gefällt. Sie ist leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwerer in den anderen Lösungsmitteln und unlöslich in Wasser.

Resorcylphtalid,



Da die Condensation von Phtalaldehydsäure und Resorcin auch mit 75 procentiger Schwefelsäure sehr leicht in dem Sinne verläuft, dass sich zwei Dioxy-

phenylreste anlagern, so wird zu dieser Condensation am besten eine 58 procentige Säure verwendet. Dabei wird in genau derselben Weise, wie es beim Oxyphenylphtalid angegeben ist, verfahren. Die Ausbeute an Resorcylphtalid (Rohprodukt) aus 2 g Phtalaldehydsäure betrug 3 g, d. i. 94 % der theoretisch möglichen Menge. Aus absolutem Alkohol mit Wasser gefällt, krystallisiert die Verbindung mit einem Molekul H_2O in kleinen, feinen Nädelchen, die ganz rein weiss sind. Im Schmelzpunktskolben erhitzt, verliert sie nach vorherigem Erweichen ihr Krystallwasser bei 130°.

Im Vacuum getrocknet, gab sie bei der Analyse folgende Zahlen:

I. 0,1792 g Substanz lieferten
0,4117 g Kohlensäure und
0,0764 g Wasser.

II. 0,2044 g Substanz gaben
0,4879 g Kohlensäure und
0,0875 g Wasser.

	Gefunden: I.	Gefunden: II.	Berechnet f. $C_{14}H_{10}O_4 + H_2O$:
C:	64,94	65,09	64,62
H:	4,91	4,71	4,62.

Die Wasserbestimmung lieferte folgendes Resultat.

0,4943 g Substanz verloren, bei 120° getrocknet, 0,0358 g Wasser.

	Gefunden:	Berechnet f. $C_{14}H_{10}O_4 + H_2O$:
H_2O:	7,24	6,92

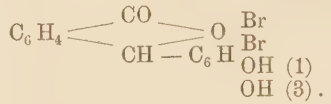
Beim Trocknen bei 120° sintert die Substanz unter Verlust des Wassers zusammen, ohne sich jedoch, wie folgende Analyse zeigt, erheblich zu zersetzen.

0,1779 g der bei 120° getrockneten Substanz gaben
0,4493 g Kohlensäure und
0,0678 g Wasser.

	Gefunden:	Berechnet f. $C_{14}H_{10}O_4$:
C:	68,87	69,42
H:	4,23	4,13.

Die Verbindung löst sich farblos in Sodalösung und wird auf Zusatz von Säuren wieder gefällt. In den üblichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Wasser ist sie ziemlich leicht löslich.

Dibromresorcylphtalid,



Zu der heissen Lösung von 1 g Resorcylphtalid in Eisessig werden 1 $^1/_3$ der berechneten Menge Brom, in Eisessig suspendiert, tropfenweise unter Umschütteln hinzugegeben. Beim Erkalten krystallisiert das bromierte Produkt in kleinen, weissen Nädelchen aus, die nach dem Auswaschen und Trocknen bei 120° analysenrein sind und unter Braunfärbung und Zersetzung bei 197,5—199,5° schmelzen.

0,2163 g Substanz lieferten nach der Methode von Carius 0,2036 g Bromsilber.

	Gefunden:	Berechnet f. $C_{14}H_8Br_2O_4$:
Br:	40,03	40,00

Benzoylierung.

Die Benzoylierung des Resorcylphtalids geschieht in derselben Weise, wie es für Oxyphenylphtalid angegeben ist. (Vergl. S. 30).

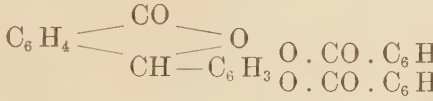
Es gelang nicht, die erhaltene, etwas gelblich gefärbte Substanz umzukrystallisieren. Zur Reinigung wurde sie in Eisessig gelöst, mit Wasser gefällt und dieses Verfahren wiederholt.

Zur Analyse wurde bei 120° getrocknet.

0,1537 g Substanz gaben
0,4175 g Kohlensäure und
0,0599 g Wasser.

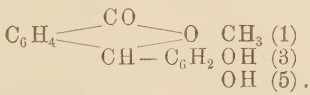
	Gefunden:	Berechnet f. $C_{23}H_{18}O_6$:
C:	74,08	74,66
H:	4,33	4,00.

Diese Zahlen deuten darauf hin, dass die erwartete Dibenzoylverbindung,



vorliegt. Doch erscheint immerhin die Existenz einer solchen Verbindung noch nicht ganz sicher, da die Benzoylierung von Oxyphenylphtalid, wie schon früher erwähnt (vergl. S. 31), nicht zu einem analogen Benzoyloxyphenylphtalid führte.

Orcylphtalid,



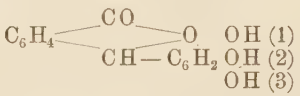
Die Condensation von Phtalaldehydsäure und Orcin wird wie diejenige mit Phenol vorgenommen. Aus Alkohol wird das Condensationsprodukt auf Zusatz von Wasser in kleinen, weissen Blättchen erhalten, die nach vorherigem Erweichen bei 241—242° unter Braunfärbung schmelzen. Zur Analyse wurde die obige Krystallisation wiederholt und die Substanz bei 120° getrocknet.

0,1610 g Substanz gaben
0,4125 g Kohlensäure und
0,0687 g Wasser.

	Gefunden:	Berechnet f. $C_{15}H_{12}O_4$:
C:	69,88	70,31
H:	4,74	4,69

Die Verbindung ist ebenso wie die anderen Oxyphenylphtalide in Alkali- und Sodalösungen löslich.

Pyrogallylphtalid,



Die Condensation von Phtalaldehydsäure und Pyrogallol wird in derselben Weise wie die vorhergehenden Condensationen vorgenommen. In Alkohol gelöst, krystallisiert das Condensationsprodukt beim Fällen mit Wasser in kleinen, feinen weissen Blättchen aus, die analysenrein sind und bei 175—177° schmelzen. Bei 100° schon beginnt Erweichen durch Wasserabspaltung.

Im Vacuum getrocknet, gab die Substanz bei der Analyse folgende Zahlen:

I. 0,1891 g Substanz lieferten
0,4209 g Kohlensäure und
0,0756 g Wasser.

II. 0,1936 g Substanz gaben bei der Verbrennung mit Bleichromat
0,4342 g Kohlensäure und
0,0825 g Wasser.

	Gefunden:		Berechnet f. $C_{14}H_{10}O_5 + H_2O$:
	I.	II.	
C:	60,71	61,17	60,87
H:	4,44	4,73	4,35

Die Wasserbestimmung gab folgende Zahlen:

0,4849 g Substanz verloren, bei 120° getrocknet, 0,0324 g Wasser.

	Gefunden:	Berechnet f. $C_{14}H_{10}O_5 + H_2O$:
H_2O:	6,68	6,52

Die entwässerte Substanz kann aus Benzol durch Fällen mit Ligroin in kleinen Nädelchen erhalten werden. Jedoch ist sie sehr schwer in Benzol löslich, leichter in Toluol und Cumol, ziemlich leicht in Eisessig, aber unlöslich in Wasser. In Alkalien ist sie ohne Farbe löslich und wird auf Zusatz von Säuren wieder gefällt.

---

o-Nitro-, Dinitro- und o-Amidophenol, ebenso Phenetol unter denselben Bedingungen wie die einfachen Phenole mit Phtalaldehydsäure zu condensieren, gelang nicht. Es wurden dabei rein weisse Substanzen erhalten, die auch in den ersten drei Fällen stickstofffrei waren und deren Schmelzpunkte stets bei etwa 230° lagen. Dieselben waren zum Unterschied von den früheren Condensationsprodukten in Alkalien vollkommen unlöslich.

Die bei der Condensation von Nitrophenol erhaltene Verbindung wurde näher untersucht. Aus Xylol wurde sie auf Zusatz von Ligroin in kleinen, weissen Prismen erhalten, die bei 231—232° schmelzen und sublimationsfähig sind.

Bei 120° getrocknet, lieferte die Verbindung bei der Analyse folgende Zahlen:

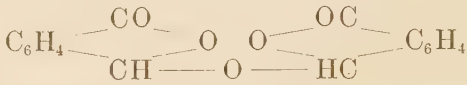
I. 0,1829 g Substanz gaben
0,4542 g Kohlensäure und
0,0629 g Wasser.

II. 0,1803 g Substanz lieferten
0,4487 g Kohlensäure und
0,0629 g Wasser.

	Gefunden:		Berechnet f. $C_{16}H_{10}O_5$:
	I.	II.	
C:	67,73	67,87	68,09
H:	3,81	3,88	3,55

Diese Zahlen stimmen auf eine durch Austritt von 1 Molecul Wasser aus 2 Moleculen Phtalaldehydsäure entstandene Verbindung, $C_{16}H_{10}O_5$ (vergl. S. 17).

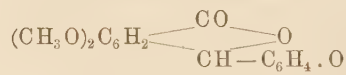
Das beim Behandeln von Bromphtalid mit Wasser oder beim Erhitzen von Bromphtalid mit Phtalaldehydsäure von Racine[1]) erhaltene Oxydiphtalyl (Diphtalidäther), $C_{16}H_{10}O_5$,



schmilzt nach seiner Angabe bei 221°.

Monooxyphenylmekonine und Derivate derselben.

Oxyphenylmekonin,



Zur Condensation von 5 g Opiansäure mit 3,3 g Phenol ($1^1/_3$ der berechneten Menge) werden 20 g 75 %ige Schwefelsäure verwendet und dabei in genau derselben Weise verfahren, wie es für die Phtaladelhydsäure angegeben worden ist. Die Ausbeute betrug 4 g, d. i. 60 % der theoretisch möglichen Menge. Beim Krystallisieren aus verdünntem Alkohol wird die Substanz in Warzen erhalten, die aus sehr feinen, weissen Nädelchen bestehen und nach vorherigem starken Erweichen zwischen 160—170° schmelzen. Die noch zweimal umkrystallisierte Substanz gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0,1852 g Substanz lieferten
0,4528 g Kohlensäure und
0,0830 g Wasser.

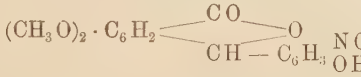
---

[1]) Liebigs Ann. d. Chem. *239*, 90.

	Gefunden:	Berechnet f. $C_{16}H_{14}O_5$:
C:	66,74	67,13
H:	4,97	4,90

Oxyphenylmekonin löst sich in Alkalien ohne Farbe nur wenn Spuren der Verbindung mit zwei Oxyphenylresten (Opiaurin, vergl. S. 9) dabei sind, ist die Lösung schwach violett gefärbt. Auf Zusatz von Säuren wird es aus der Lösung wieder gefällt. In Alkohol und Eisessig ist es leicht löslich, schwerer in den anderen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser.

Nitrooxyphenylmekonin,



Die Nitrierung des Oxyphenylmekonins wird ebenso vorgenommen wie diejenige des Oxyphenylphtalids. Das nitrierte, gelbgefärbte Produkt wird aus verdünntem Alkohol beim Verdunsten desselben in mikrokrystallinischer Form erhalten. Wenn etwa ein Drittel des Alkohols verdunstet ist, wird abfiltriert. Aus der Mutterlauge krystallisieren Verbindungen aus mit inconstanten, um 15—20° höheren Schmelzpunkten als derjenige des Nitrooxyphenylmekonins, das bei 177,5—179° schmilzt.

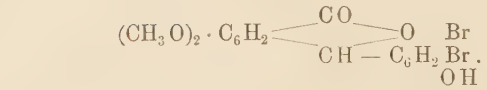
Zur Analyse wurde bei 120° getrocknet.

0,1807 g Substanz gaben 6,8 ccm feuchten Stickstoff bei 17° und 765,4 mm Druck.

	Gefunden:	Berechnet f. $C_{16}H_{13}NO_7$:
N:	4,41	4,23

Die Substanz ist leicht löslich in Alkalien. Sie löst sich sehr leicht in Alkohol und Eisessig, schwerer in Benzol und Toluol.

Dibromoxyphenylmekonin,



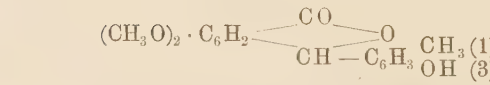
Die Bromierung von Oxyphenylmekonin geschieht in derselben Weise wie diejenige des Oxyphenylphtalids. Die bromierte Verbindung wird aus Eisessig in Warzen erhalten, die aus feinen, etwas bräunlich gefärbten (unter dem Mikroskop farblosen) Nädelchen bestehen. Dieselben schmelzen bei 195,5—196,5°.

Die nochmals umkrystallisierte und bei 120° getrocknete Substanz lieferte bei der Analyse folgende Zahlen:

0,2104 g Substanz gaben nach der Methode von Carius 0,1795 g Bromsilber.

	Gefunden:	Berechnet f. $C_{16}H_{12}Br_2O_5$:
Br:	36,30	36,04

m-Kresylmekonin,



Die Condensation von Opiansäure mit m-Kresol geschieht in derselben Weise wie diejenige mit Phenol. Aus Alkohol wird das weisse Condensationsprodukt auf Zusatz von Wasser in mikrokrystallinischer Form erhalten. Die noch zweimal auf diese Art gereinigte und im Vacuum getrocknete Substanz gab bei der Analyse folgendes Resultat:

0,1938 g Substanz lieferten bei der Verbrennung mit Bleichromat
0,4935 g Kohlensäure und
0,1067 g Wasser.

	Gefunden:	Berechnet f. $C_{17}H_{16}O_3$:
C:	67,88	68,00
H:	5,98	5,33

Die Substanz löst sich in Alkalien und wird auf Zusatz von Säuren wieder gefällt. Sie ist leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwerer in den anderen Lösungsmitteln.

Auf dieselbe Art und Weise wie die Opiansäure auch deren Derivate, Brom- und Nitroopiansäure mit Phenolen zu condensieren, gelang nicht (vergl. S. 20). Aus den entstandenen Gemischen wurden beide Säuren unverändert isoliert.

Derivate des Phtalids mit zwei Oxyphenylgruppen.

Verbindung aus Phtalaldehydsäure und Phenol.

In eine Lösung von 6 Teilen gewöhnlicher, concentrierter (92 %iger) Schwefelsäure wird ein inniges Gemisch von 1 Teil Phtalaldehydsäure und 2 Teilen Phenol eingetragen und umgerührt, bis Alles gelöst ist. Die hellrote Lösung wird nach mehrtägigem Stehen tief dunkelrot gefärbt, vermutlich durch die oxydierende Einwirkung der Luft. Diese Reaktion kann beschleunigt werden, wenn durch die Lösung 3—4 Stunden lang trockene Luft oder Sauerstoff geleitet wird. Ein Körnchen Salpeter scheint eine ähnliche Wirkung auszuüben. Die mit Wasser gefällte und ausgewaschene Verbindung stellt ein braungefärbtes Pulver dar, dessen Farbe an der Luft allmählich noch dunkler wird. Die Ausbeute an Rohprodukt aus 1 g Phtalaldehydsäure betrug 1,5 g.

In Alkalien ist die Substanz leicht mit roter Farbe löslich und wird auf Zusatz von Säuren wieder gefällt. In Alkohol und Eisessig löst sie sich leicht mit roter Farbe und grüner Fluorescenz, schwer in Äther, ebenfalls mit grüner Fluorescenz. In den anderen Lösungsmitteln verharzt sie beim Erwärmen meistens. Die Verbindung konnte nicht krystallisiert oder sonst in einem analysenreinen Zustand erhalten werden. Es wurde daher versucht, Derivate derselben darzustellen.

Acetylierung.

Die Acetylierung obiger Verbindung wird in derselben Weise wie diejenige des Oxyphenylphtalids vorgenommen. Das Acetylprodukt wird aus Eisessig in gelben, zu grossen Büscheln vereinigten Nadeln erhalten, die nach vorherigem Erweichen bei 176—177,5° unter Braunfärbung schmelzen.

Bei der Analyse gab die Substanz folgende Zahlen:

0,1912 g Substanz lieferten
0,5119 g Kohlensäure und
0,0810 g Wasser.

	Gefunden:	Berechnet f. $C_{22}H_{16}O_5$:
C:	73,02	73,33
H:	4,71	4,44

Der Körper ist in Alkalien vollkommen unlöslich (vergl. S. 21).

Da es nicht gelang, eine diesen Analysenzahlen entsprechende Constitutionsformel aufzustellen, die auch mit der Unlöslichkeit der Verbindung in Alkalilösungen in Einklang stehen würde, so wurde die Darstellung eines Bromderivates der Ausgangssubstanz versucht.

Bromierung.

In die heisse Eisessiglösung von 1 g der Verbindung aus Phtalaldehydsäure und Phenol werden 2,6 g Brom ($1^1/_3$ der für den Eintritt von 4 Bromatomen berechneten Menge), in Eisessig suspendiert, rasch und in kleinen Portionen eingetragen. Dann wird auf dem Sandbade 2—3 mal aufgekocht. Aus der erkalteten Lösung scheidet sich das bromierte Produkt in kleinen, derben, etwas bräunlich gefärbten Krystallen aus, die analysenrein sind und bei 291,5—292,5° unter Braunfärbung schmelzen. Unter dem Mikroskop erscheinen die Krystalle farblos.

Bei der Analyse lieferte die Verbindung folgende Zahlen:

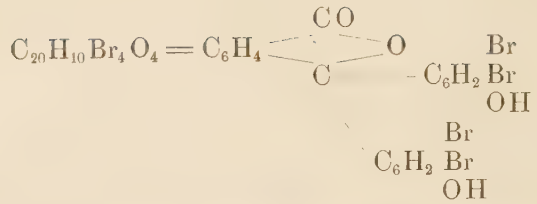
I. 0,1755 g Substanz gaben
0,2442 g Kohlensäure und
0,0280 g Wasser.

II. 0,1837 g Substanz lieferten nach der Methode von Carius
0,2174 g Bromsilber.

	Gefunden:		Berechnet f. $C_{20}H_{10}Br_4O_4$:
	I.	II.	
C:	37,95	—	37,85
H:	1,77	—	1,58
Br:	—	50,36	50,47

Die Verbindung löst sich in Alkalien mit gelblicher Farbe und wird durch Säuren farblos gefällt. Die Zusammensetzung $C_{20}H_{10}Br_4O_4$ ist diejenige eines Tetrabromderivats einer Verbindung, die aus einem Molecul Phtalaldehydsäure und 2 Moleculen Phenol unter Wasseraustritt entstanden ist. Die Constitution der Verbindung ist, wie schon früher erwähnt (vergl. S. 20), noch nicht ganz sicher festgestellt. Das Baeyer'sche[1]) Tetrabromdioxydiphenylphtalid (Tetrabromphenolphtalëin),

[1]) Liebig's Ann. d. Chem. *202*, 78.



mit dem die Verbindung zu vergleichen ist, schmilzt bei 220—230°, also 62° niedriger als das hier vorliegende Bromderivat (Schmelzpunkt 291,5—292,5°). Da durch die Acetylierung desselben (siehe unten) erwiesen zu sein scheint, dass in demselben zwei Hydroxylgruppen vorhanden sind, so liegt die Vermutung nahe, die hier beschriebenen Verbindungen mit zwei Oxyphenylresten als Isophtaleïne anzusprechen.

Acetylierung der Bromverbindung.

Die Acetylierung des eben beschriebenen Bromproduktes geschieht auf dieselbe Weise wie diejenige des Oxyphenylphtalids.

Das erhaltene weisse Produkt krystallisiert aus absolutem Alkohol in kleinen Täfelchen, die nach vorherigem Erweichen bei 156,5—158° schmelzen. Der Schmelzpunkt des Baeyer'schen Tetrabromphenolphtaleïndiacetats[1]) liegt bei 134°.

Die Verbindung ist in Alkalien vollkommen unlöslich. Zur Analyse wurde sie bei 120° getrocknet.

0,1933 g Substanz gaben nach der Methode von Carius 0,2004 g Bromsilber.

	Gefunden:	Berechnet f. $C_{24}H_{14}Br_4O_6$:
Br:	44,12	44,57.

[1]) Liebig's Ann. d. Chem. *202*, 80.

Verbindung aus Phtalaldehydsäure und Resorcin.

Wenn Phtalaldehydsäure und Resorcin in der Weise, wie es oben für Phenol angegeben worden ist, condensiert werden, so entsteht sofort eine tief dunkelrote Lösung. Die durch Fällen mit einigen Tropfen Wasser isolierte Substanz ist in Wasser so löslich, dass ihre weitere Reinigung noch nicht unternommen werden konnte.

Um zu erfahren, ob vielleicht durch Bromieren der Verbindung eine dem Eosin ähnliche Substanz erhalten würde, wurde die Bromierung versucht.

Bromierung.

Obige Lösung wird mit einigen Tropfen Wasser versetzt, der entstandene dicke Brei auf Thon etwas getrocknet und in Eisessig gelöst. Zu der heissen, filtrierten Lösung wird $1\,^1/_3$ der für den Eintritt von vier Bromatomen erforderlichen Menge Brom, in Eisessig suspendiert, hinzugegeben und dann zwei- bis dreimal auf dem Sandbade aufgekocht. Aus der erkalteten filtrierten Lösung scheidet sich beim Fällen mit Wasser ein tief dunkelrotbraun gefärbtes Pulver aus. Die Ausbeute daran betrug aus 2 g Phtalaldehydsäure 3,8 g, d. i. 47 % der theoretisch möglichen Menge. Zur Reinigung wird die Verbindung in absolutem Alkohol gelöst und mit einigen Tropfen Salzsäure in der Hitze gefällt.

Die Substanz löst sich in Alkalien ohne die Fluorescenz des Eosins mit tief dunkelroter Farbe und wird auf Zusatz von Säuren wieder als braunroter Niederschlag gefällt. In Alkohol und Eisessig ist sie schwer löslich, in den anderen Lösungsmitteln fast unlöslich.

In verdünnter alkoholischer Lösung färbt sie die animalische Faser rot.

Die Verbindung ist mit dem Eosin demnach nicht identisch.

Überführung des Oxyphenylphtalids in Anthracen durch Destillation mit Zinkstaub.

In ein 50—60 cm langes, an dem einen Ende zugeschmolzenes Rohr, das etwas weiter wie ein gewöhnliches Verbrennungsrohr ist, wird zuerst eine ca. 5 cm lange Schicht von Zinkstaub, dann eine ca. 15 cm lange von einem Gemisch aus Zinkstaub und 0,5 g der zu destillierenden Substanz und schliesslich eine ca. 15 cm lange Zinkstaubschicht gebracht. In der Füllung des Rohres muss eine 1 cm hohe Rinne sein. Das Rohr wird auf dem Verbrennungsofen mässig erhitzt. Das zuerst sich ansammelnde Wasser wird entfernt, bis das überdestillierte Anthracen teils in öligen, allmählich fest werdenden Tropfen von etwas gelblicher Farbe, teils in sublimierten, glänzenden, weissen Blättchen sich festzusetzen beginnt. Findet keine Vermehrung des Destillats mehr statt, so wird nach dem Erkalten das Ende des Rohres abgeschmolzen und das darin befindliche Destillat mit absolutem Alkohol ausgekocht. Beim Erkalten scheidet sich das Anthracen in farblosen Tafeln aus. Die Ausbeute daran betrug aus 4 g Oxyphenylphtalid 0,8 g, d. i. 25 % der theoretisch möglichen Menge. Aus Toluol umkrystallisiert, zeigte das Anthracen den Schmelzpunkt 211—213°. Reines Anthracen schmilzt bei 213°. Die erhaltene Substanz zeigt alle Eigenschaften des gewöhnlichen Anthracens. Bei der Analyse lieferte dieselbe folgendes Resultat:

0,1723 g Substanz gaben
0,5948 g Kohlensäure und
0,0915 g Wasser.

	Gefunden:	Berechnet f. $C_{14}H_{10}$:
C:	94,14	94,38
H:	5,90	5,62.

Eine kleine Probe wurde durch Chromsäure zu Anthrachinon oxydiert, welches den Schmelzpunkt 271,5—273° zeigte und, mit Natronlauge und Zinkstaub erwärmt, die Oxanthranolreaktion[1]) gab.

[1]) Gräbe u. Liebermann, Liebig's Ann. d. Chem. *160*, 126.

Thesen.

I.

Als Einheit der Atomgewichte ist der sechszehnte Teil des Sauerstoff-Atomgewichtes zu wählen.

II.

Dem Phenolphtaleïn kommt in alkalischer Lösung eine Chinon-artige Constitution zu.

III.

Für das Studium der Chemie eignet sich die Vorbildung auf dem humanistischen Gymnasium nicht in dem Maasse wie die des Realgymnasiums.

Vita.

Natus sum, Jacobus Gustavus Oehlert, in oppido Palatiae, cui nomen est Neustadt a. H., anno h. s. LXVIII a. d. IV Nonas Apriles patre Gustavo, matre Lina, e gente Reibold, quos adhuc dei benignitas vivos mihi servavit. Fidei addictus sum evangelicae. Puer decem annorum gymnasium eo ipso in oppido, ubi natus eram, brevi ante institutum adii. Auctumno anni h. s. LXXXVII maturitatis testimonium adeptus civibus universitatis Maximilianae Wuerzburgensis legitime adscriptus sum, studio rerum naturalium navaturus operam; quo in studio tractando perrexi, cum adirem technicam quae dicitur Academiam Carlsruhensem atque Charlottenburgensem. Confeci denique studia Berolini civis universitatis Fridericae Guilelmae.

Intra novem semestria scholis interfui virorum illustrissimorum: Dilthey, Ebbinghaus, Engler, E. Fischer, Hirschwald, Kohlrausch, Kundt, Liebermann, Medicus, Paalzow, Ruedorff, O. N. Witt.

Exercitationibus in laboratoriis chemicis aut physicis virorum praeclarissimorum E. Fischer, Kundt, Liebermann, Ruedorff interfui.

Quibus omnibus viris optime de me meritis gratias habeo quam maximas.